

PTO 99-1869

Japan  
02-242804

**BEST AVAILABLE COPY**

POLYMERIZATION PROCESS OF OLEFINS  
[Orefin no Jugo Hoho]

Masaki Fushimi et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D. C.                      March 1999

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

Country : Japan  
Document No. : 02-242804  
Document Type : Patent Publication  
Language : Japanese  
Inventor : Masaki Fushimi  
Tetsuo Nakajo  
Hideki Tamano  
Hisayoshi Yanagiwara  
Shigenobu Miyake  
Applicant: : Showa Denko Co., LTD.  
IPC : C 08 F 10/00  
4/658  
Application Date : March 15, 1989  
Publication Date : September 27, 1990  
Foreign Language Title : Orefin no Jugo Hoho  
English Title : POLYMERIZATION PROCESS OF  
OLEFINS

# I. Title of the Invention

Polymerization Process of Olefins

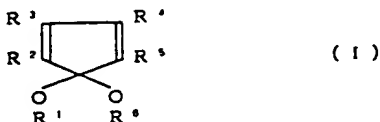
## II. Claims

1. In processes of producing olefin polymers by polymerization of olefins in the presence of catalysts, a production process of olefins characterized by using catalysts which consist of

(A) a solid catalyst component containing titanium, magnesium and halogen as essential ingredients,

(B) an organic aluminum compound, and

(C) an acetal compound expressed by the following general formula (I),



(where R<sup>1</sup>, R<sup>6</sup> are hydrocarbyls, R<sup>2</sup>-R<sup>5</sup> are hydrogens, radicals of hydrocarbyls, halogenated hydrocarbyls or radicals of compounds containing hetero atoms, all or a part of R<sup>2</sup>-R<sup>5</sup> may be same or different, and all or a part of R<sup>1</sup>-R<sup>6</sup> may form a ring).

## III. Detailed Explanation of the Invention

### 1. Field of Industrial Application

This invention is related to a production process of olefins

---

<sup>1</sup>Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

with catalysts displaying high performance when they are provided for the polymerization of olefins, and particularly to a production process of olefins which enables to obtain high stereoregular polymers in a high yield in the polymerization of  $C_3$  or higher  $\alpha$ -olefins.

## 2. Conventional Techniques

It has been well known before that esters (e.g., Japan Kokai 48-16986), organic silicon compounds (Japan Kokai 54-94590, 55-36203, 57-63312) or acetal compounds (Japan Kokai 61-145206, 61-271304, 62-54705, 62-54706) are used as co-catalyst components of supported Ziegler catalysts. /2

To our knowledge, however, when the above compounds are used as co-catalysts components of supported Ziegler catalysts, they have serious disadvantages as indicated below, respectively.

Namely, esters

- (a) must be added in a large quantity.
- (b) cause significant reduction of polymerization activity
- (c) have insufficient stereoregularity.
- (d) have a bad odor remained in resultant polymers.

Organic silicon compounds

- (a) have insufficient polymerization activity in practice.
- (b) are expensive.

Previous acetal compounds

- (a) must be added in a large quantity.

- (b) cause significant reduction of polymerization activity.
- (c) have insufficient stereoregularity.

Accordingly, it has been strongly demanded to develop catalysts to solve the above problems.

### 3. Subjects to Be Solved by the Invention

The purposes of this invention is to solve the above problems and provide co-catalysts which have high stereoregularity, no bad odor and are relatively cheap.

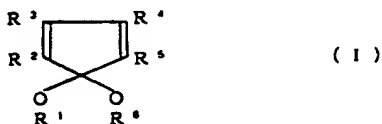
### 4. Means for Solving the Subjects

The inventors made earnest studies which should give co-catalysts for solving these subjects. As a result, they discovered that in processes of producing olefin polymers by polymerization of olefins in the presence of catalysts, a production process of olefins characterized by using catalysts which consist of

(A) a solid catalyst component containing titanium, magnesium and halogen as essential ingredients,

(B) an organic aluminum compound, and

(C) an acetal compound expressed by the following general formula (I),



(where  $R^1$ ,  $R^6$  are hydrocarbyls,  $R^2$ - $R^5$  are hydrogens, hydrocarbyls,

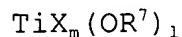
halogenated hydrocarbyls or radicals of compounds containing hetero atoms, all or a part of  $R^2-R^5$  may be same or different, and all or a part of  $R^1-R^6$  may form a ring), thus came to accomplish this invention.

The essence of this invention consists in that acetal compounds with a specific structure are used as the co-catalyst component (especially called external donors), and the acetal compounds with a specific structure were unexpected to have such an effect before.

This invention is specifically explained below.

As the magnesium compounds used in this invention, magnesium halides such as magnesium chloride, magnesium bromide, etc., alkoxy magnesium such as ethoxymagnesium, isopropoxymagnesium, etc., magnesium carboxylates such as magnesium laurate, magnesium stearate, etc., alkylmagnesiums such as butylmethylmagnesium, etc. can be exemplified. Mixtures of two or more of these compounds may also be used. Magnesium halides are preferably used, or magnesium halides are formed in the catalyst preparation. More preferably, the above halogen is chlorine.

As the titanium compounds used in this invention, compounds as expressed by the following general formula can be given.



here X is a halogen,  $R^7$  indicates a  $C_{36}$  or lower hydrocarbyl, m, 1 are 0 to 4, and m+1 is 3 or 4.

Titanium halides such as titanium tetrachloride, titanium tetrabromide, etc., titanium alkoxides such as titanium butoxide, titanium ethoxide, etc., alkoxytitanium halides such as phenoxytitanium chloride, etc. can be specifically exemplified. Mixtures of two or more of these compounds may also be used. The titanium compounds are preferably tetravalent titanium compounds and X is preferably chlorine. Titanium tetrachloride, butoxy trichloroethane, tetrabutoxy ethane, etc. can be specifically given. /3

The halogens used in this invention are fluorine, chlorine, bromine and iodine, preferably chlorine. Specific compounds of halogen source actually exemplified in practice are dependent on catalyst preparations, titanium halides such as tetrachloride, tetrabromide, etc., silicon halides such as silicon tetrachloride, silicon tetrabromide, etc., phosphorus halides such as phosphorus trichloride, phosphorus tetrachloride, etc. are typical examples, and halogenated hydrocarbons, halogenated monomers, halogen acids (HCl, HBr, HI, etc.) may be used according to preparations. They may be used in common with the titanium compounds and magnesium compounds.

When the solid catalyst component (A) used in this invention is prepared, various electronic donors (internal donors) may be added, and sometimes they are preferably added. As the electronic donors, oxygen-containing compounds and nitrogen-containing

compounds, etc. are given. More specifically, (a)  $C_1$ - $C_{20}$  alcohols such as methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, octanol, dodecanol, octadecyl alcohol, 2-ethylhexyl alcohol, benzyl alcohol, cumyl alcohol, diphenyl methanol, triphenyl methanol, etc.; (b)  $C_6$ - $C_{25}$  phenols which may have alkyls such as phenol, cresol, cumylphenol, ethylphenol, propylphenol, nonylphenol, naphthol, etc.; (c)  $C_3$ - $C_{15}$  ketones such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, acetophenone, benzophenone, cyclohexanone, etc.; (d)  $C_2$ - $C_{15}$  aldehydes such as acetaldehyde, propionaldehyde, tolualdehyde, naphthaldehyde, etc.; (e)  $C_2$ - $C_{20}$  organic esters such as methyl formate, ethyl formate, methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate, octyl acetate, cyclohexyl acetate, methyl cellosolve acetate, cellosolve acetate, butyl cellosolve acetate, ethyl propionate, methyl n-butyrate, ethyl isobutyrate, isopropyl isobutyrate, ethyl valerate, butyl valerate, ethyl stearate, methyl chloroacetate, ethyl dichloroacetate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, ethyl cyclohexane carboxylate, propyl phenylbutyrate, methyl benzoate, ethyl benzoate, propyl benzoate, butyl benzoate, octyl benzoate, cyclohexyl benzoate, phenyl benzoate, benzyl benzoate, cellosolve benzoate, methyl toluate, ethyl toluate, amyl toluate, ethyl ethylbenzoate, methyl anisate, ethyl anisate, ethyl ethoxybenzoate, diethyl phthalate, diisobutyl phthalate, diheptyl phthalate, dineopentyl phthalate,



$\gamma$ -butyrolactone,  $\gamma$ -valerolactone, coumarin, phthalide, diethyl carbonate, trimethyl orthoformate, ethyl orthoformate, etc.; (f)  $C_{30}$  or lower inorganic esters such as methyl borate, ethyl borate, methyl silicate, ethyl silicate, butyl silicate, butyl titanate, butyl phosphate, trimethyl phosphite, diethyl phosphite, di(2-phenyl) phosphorochloridate, dimethyl sulfate, diethyl sulfate, etc.; (g)  $C_2$ - $C_{25}$  ethers such as methyl ether, ethyl ether, isopropyl ether, butyl ether, amyl ether, tetrahydrofuran, anisole, diphenyl ether, ethylene glycol dimethyl ether, ethylene glycol diethyl ether, ethylene glycol diphenyl ether, 2,2-dimethoxypropane, etc.; (h)  $C_2$ - $C_{20}$  acid amides such as acetamide, benzamide, toluamide, etc.; (i)  $C_2$ - $C_{20}$  acid halides such as acetyl chloride, benzoyl chloride, toluyl chloride, anisic chloride, phthaloyl chloride, isophthaloyl chloride, etc.; (j)  $C_2$ - $C_{20}$  acid anhydrides such as acetic anhydride, etc.; (k)  $C_2$ - $C_{20}$  amines such as monomethylamine, monoethylamine, diethylamine, triethylamine, tributylamine, piperidine, tribenzylamine, aniline, pyridine, picoline, tetramethylethylenediamine, etc.; (l)  $C_2$ - $C_{20}$  nitriles such as acetonitrile, benzonitrile, tolunitrile, etc.; (m)  $C_2$ - $C_{20}$  thiols such as ethyl mercaptan, butyl mercaptan, phenylthiol, etc.; (n)  $C_4$ - $C_{25}$  thioethers such as diethyl thioether, diphenyl thioether, etc.; (o)  $C_2$ - $C_{20}$  sulfones such as phenyl methyl sulfone, diphenyl sulfone, etc.; (p)  $C_2$ - $C_{24}$  silicon-containing compounds such as

phenyltrimethoxysilane, phenyltriethoxysilane, phenyltributoxy-silane, vinyltriethoxysilane, diphenyldimethoxysilane, diphenyldiethoxysilane, phenyldimethylmonoethoxysilane, triphenylmethoxysilane, hexamethyl disiloxane, octamethyltrisiloxane, hexamethylcyclotrisiloxane, trimethylsilanol, phenyldimethylsilanol, triphenylsilanol, diphenylsilanediol, etc. can be given.

Two or more of these electron-donating compounds can be used. Preferable ones among them are organic esters, inorganic esters, silicon-containing compounds, etc.

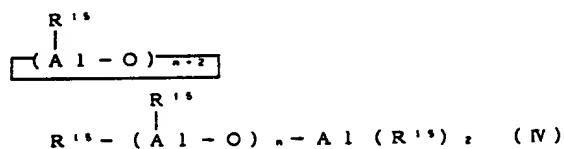
The catalyst preparations used in this invention are not specially restricted, for instance, the following examples can be given.

A method wherein magnesium halides, halogenated titanium and the above electron-donating compounds are contacted by copulverization, or by dispersion or dissolution in a solvent to obtain a catalyst component, a method wherein composites of magnesium halide and organic or inorganic compounds (the above electron-donating compounds may be included) are prepared and successively contacted (may be replaced one by one) to obtain a catalyst component, a method wherein the above electron-donating compounds are contacted with magnesium compounds (including titanium compounds), contacted with titanium compounds simultaneously or in a later step and/or halogenated to obtain a

catalyst component (the use of titanium compounds is included in any step), etc. can be given.

The above catalyst component may also be prepared by a method of supporting materials commonly used as catalyst carriers, e.g., on or impregnating them into, e.g., silica or alumina.

The quantities of ingredients in the component (A) are any ones so long as the effects of this invention are recognized, but commonly the quantities are preferably in the following ranges. The content of magnesium in the component (A) is in the range of 0.1 to 1,000, preferably 2 to 200 by mole ratio to titanium, the content of halogens may be in the range of 1 to 100 by mole ratio to titanium, the content electron-donating compounds, if any, may be in the range of 10 or less by mole ratio to titanium, preferably in the range of 0.1 to 5. Typical organo-aluminum compounds are expressed by the following formula (II) to (IV) in this invention.



In the formulas (II), (III) and (IV),  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$  may be identical

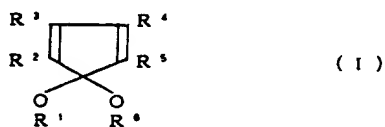
or different and are  $C_{12}$  or lower hydrocarbyls, hydrogen atoms or halogens, but at least one in these groups is hydrocarbyl;  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  may be identical or different and are  $C_{12}$  or lower hydro-carbyls.  $R^{15}$  are  $C_{12}$  or lower hydrocarbyls, and  $n$  is an integer of 1 or more. As typical organo-aluminum compounds expressed by formula (II), trialkyl aluminums such as triethyl aluminum, tripropyl aluminum, trihexyl aluminum and trioctyl aluminum, etc., alkyl aluminum hydrides such as diethyl aluminum hydride and diisobutyl aluminum hydride, etc., and alkyl aluminum halides such as diethyl aluminum chloride, diethyl aluminum bromide and ethyl aluminum sesquichloride, etc. are given. As typical organo-aluminum compounds expressed by formula (III), alkyl dialumoxanes such as tetraethyl dialumoxane and tetrabutyl alumoxane, etc. are given. Aluminoxanes are expressed by formula (IV), and they are polymers of aluminum compounds.  $R^{15}$  includes methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, etc., and is preferably methyl, ethyl.  $n$  is preferably 1 to 10. /5

In these organo-aluminum compounds, trialkylaluminums, alkyl-aluminum hydrides and alkylalumoxanes are preferable because they give preferable results.

In the polymerization of olefins, the amount of organo-aluminum compounds in a polymerization system is commonly  $10^{-4}$  mmol/L, and suitably  $10^{-2}$  mmol/L. Their use ratio to titanium atom in the solid catalyst component is commonly 0.5 or more,

preferably 2 or more and especially suitably 10 or more by mole ratio. If the amount of organo-aluminum compounds is too small, this causes a sharp reduction of polymerization activity. If the amount of organo-aluminum compounds in a polymerization system is 20 mmol/L or more and the ratio to titanium atom is 1,000 or more by mole ratio, the catalyst properties are not further improved even if these values are high.

The component (C) of catalysts used in this invention is acetal compounds having a structure expressed by the following general formulas.



where  $R^1$ ,  $R^6$  are hydrocarbyls, preferably  $C_1$ - $C_6$  aliphatic hydrocarbyls, and more preferably  $C_1$ - $C_3$  straight-chain aliphatic hydrocarbyls,  $R^1$  and  $R^6$  may be bonded to each other by chain aliphatic hydrocarbyls. Methyl, ethyl, propyl or ethylene group, etc. can be specifically given.  $R^2$ - $R^5$  are hydrogens, hydrocarbyls, halogenated hydrocarbyls or radicals of compounds containing heteroatoms, all or a part of  $R^2$ - $R^5$  may be same or different and all or a part of  $R^1$ - $R^6$  may form a ring.  $R^2$ - $R^5$  are preferably hydrogen atoms,  $C_1$ - $C_{20}$  hydrocarbyls,  $C_1$ - $C_{20}$  halogenated hydrocarbyls, radicals of compounds containing heteroatoms in Group 3B to Group 7B of the long-period periodic table, and more

preferably  $C_1$ - $C_{15}$  hydrocarbyls,  $C_1$ - $C_{10}$  halogenated hydrocarbyls, hydrogen atoms or radicals of compounds containing heteroatoms in Group 3B to Group 7B of the second to fourth periods of the long-period periodic table.

As specific examples of  $R^2$ - $R^5$ , hydrogen atoms, (a) hydrocarbyls such as methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, s-butyl, t-butyl, neopentyl, phenyl, 4-methylphenyl, 4-fluorophenyl, cyclo-hexyl, norbornyl, norbonenyl, adamantyl, etc.; (b) halogenated hydrocarbyls such as monofluoromethyl, difluoromethyl, trifluoro-methyl, monochloromethyl, dichloromethyl, trichloromethyl, mono-bromomethyl, dibromomethyl, iodomethyl, 2-fluoroethyl, 2,2-difluoro-ethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, 1,2,2,2-tetrafluoroethyl, 1,1,2,2,2-perfluoroethyl, 2-chloroethyl, 2,2-dichloroethyl, 2,2,2-trichloro-ethyl, 1,2,2,2-tetrachloroethyl, 1,1,2,2,2-perchloroethyl, 2-bromoethyl, 1,2-dibromoethyl, 2-iodoethyl, etc.; (c) fluoro, chloro, bromo and iodo; (d) alkoxy groups such as methoxy, ethoxy, propoxy, butoxy, t-butoxy, phenoxy, etc.; (e) radicals of compounds containing elements in Group 4B, such as trimethylsilyl, triethylsilyl, trichlorosilyl, trimethylgermyl, triethylgermyl, trichlorogermyl, etc.; (f) cyano, isocyano, carboxy, amino, thiol groups, etc. are given. /6

As specific examples of acetal compounds except for their  $OR^1$ ,  $OR^6$  part, in addition to the above compounds, compounds

having an unsaturated five-membered ring in the molecule, such as 1H-indene, 9H-fluorene, 1H-cyclopenta[*a*]pentalene, 1H-benz(*f*)indene, 1,4-methanobiphenylene, etc. and compounds derived from them can be given.

Specific examples of such compounds are compounds shown below, and they may also be compounds given by fusion of two or more molecules (e.g., Diels-Alder products), respectively. More specifically, they are 5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadiene, 5,5-diethoxy-1,3-cyclopentadiene, 1,4-diethyl-2,3-dimethyl-1,3-cyclopentadiene, 2-*t*-butyl-5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadiene, 2-*t*-butyl-5,5-diethoxy-1,3-cyclopentadiene, 1,2,3,4-tetraphenyl-5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadiene, 1,2,3,4-tetraphenyl-5,5-diethoxy-1,3-cyclopentadiene, 1,4-trimethylsilyl-2,3-diphenyl-5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadiene, 2,3-trimethylsilyl-1,4-diphenyl-5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadiene, 1,2,3,4-tetrafluoro-5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadiene, 1,2,3,4-tetrafluoro-5,5-diethoxy-1,3-cyclopentadiene, 1,2,3,4-tetrachloro-5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadiene, 1,2,3,4-tetrachloro-5,5-diethoxy-1,3-cyclopentadiene, 1,2,3,4-tetrabromo-5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadiene, 1,2,3,4-tetrabromo-5,5-diethoxy-1,3-cyclopentadiene, 1,2,3,4-tetrakis-(trifluoromethyl)-5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadiene, 1,2,3,4-tetrakis-(trifluoromethyl)-5,5-diethoxy-1,3-cyclopentadiene, 1,1-dimethoxy-1H-indene, 1,1-diethoxy-1H-indene, 2,3-diphenyl-1,1-

dimethoxy-1H-indene, 2,3-diphenyl-1,1-diethoxy-1H-indene, 2,3,4,5,6,7-hexachloro-1,1-dimethoxy-1H-indene, 2,3,4,5,6,7-hexachloro-1,1-diethoxy-1H-indene, 9,9-dimethoxy-9H-fluorene, 9,9-diethoxy-9H-fluorene, 3-bromo-9,9-dimethoxy-9H-fluorene, 3-bromo-9,9-diethoxy-9H-fluorene, 2,3,4,5,6,7-hexahydrido-7,7-dimethoxy-1H-cyclopenta[a]pentalene, 9,9-dimethoxy-1,4-methanobiphenylene, etc. are given.

The amount of component (C) is component (C)/component (B) = 0.01-5, preferably 0.02-1 by mole ratio.

The olefins used in the polymerization are  $C_{20}$  or lower olefins, and ethylene, propylene, 1-butene, 4-methylpentene-1, 1-hexene, 1-octene, styrene, etc. are given. In carry out the polymerization, these olefins may be homopolymerized, or two or more olefins may be copolymerized. (e.g., copolymerization of ethylene and propylene).

In carrying out the polymerization, the invented solid catalyst component, organo-aluminum compounds and acetal compounds may be introduced into a polymerization vessel separately, or two or all of them may be previously mixed.

The polymerization can be carried out either in a liquid monomer or in a gas phase. The polymerization can be carried out in any of batch, semicontinuous or continuous process. To obtain polymers having a practicable melt fluidity, a molecular weight regulator (commonly hydrogen) may be allowed to coexist. The



polymerization temperature is commonly  $-10^{\circ}\text{C}$  -  $180^{\circ}\text{C}$ , practically  $20^{\circ}\text{C}$  to  $130^{\circ}\text{C}$ . 17

There are no intrinsic restrictions of this catalyst system on the existence of prepolymerization, shape of polymerization reactor, control method of polymerization, posttreatment process, etc., thus all well-known processes can be used.

#### 5. Actual Examples

This invention is illustrated in more detail by examples below. Moreover, the heptane index (abbreviated as HR below) indicates the residue (%) after a resultant polymer is extracted for 6 hr with boiling n-heptane.

The moisture of all compounds used in the preparation of solid catalyst component and polymerization in the examples (organic solvents, olefins, hydrogen, titanium compounds, magnesium compounds, acetal compounds, etc.) is essentially removed.

Furthermore, the preparation and polymerization of solid catalyst component was carried out with essentially no moisture and in a nitrogen atmosphere.

##### [Actual Example 1]

##### [Preparation of solid titanium catalyst component (A)]

1.71 g of anhydrous magnesium chloride, 9 mL of decane and 8.4 mL of 2-ethylhexyl alcohol were reacted by heating at  $130^{\circ}\text{C}$  for 2 hr to become a homogeneous solution, then 0.39 g anhydrous

phthalic acid was added into this solution, stirred and mixed at 130°C for additional 1 hr to dissolve the anhydrous phthalic acid in said homogeneous solution. The homogeneous solution thus obtained was cooled to room temperature, then totally dropped over a period of 1 hr into 72 mL titanium tetrachloride kept at -20°C. After the dropping was finished, the temperature of this mixed solution was raised to 110°C in 4 hr, when it was attained to 110°C, 0.96 mL of diisobutyl phthalate was added, therefrom the mixture was kept at the same temperature for 2 hr under stirring. After 2 hr reaction was finished, the solid part was taken by filtration, fully washed with decane of 110°C and hexane of room temperature until no free titanium compounds could be detected in the washing, and then dried under reduced pressure.

[Polymerization]

To a 5 L stainless steel autoclave, 20 mg of the solid component (A) prepared by the above process, 21.5 mg of 1,2,3,4-tetra-chloro-5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadiene and 91 mg of triethyl-aluminum of component (B) were added, subsequently 380 g of propylene and 0.03 g of hydrogen were introduced.

The autoclave was heated to keep the inner temperature at 70°C. After 1 hr, the content gases were released to terminate the polymerization, resulting in 217.1 g of polypropylene powder. The polymerization activity was 10,900 g/g solid catalyst component·time. The heptane extraction residue (HR) was 96.2%.

[Comparative Examples 1-2, Actual Examples 2-7]

The preparation and polymerization were similarly carried out as in Actual Example 1 except that the kind of employed catalyst components (C) was changed as shown in Table 1. Results are shown in Table 1.

[Actual Examples 8-10]

The preparation of catalysts and polymerization were similarly carried out as in Actual Example 1 except that the kind and amount of employed catalyst components (C) were changed as shown in Table 1. Results are shown in Table 2.

[Actual Examples 11-16, Comparative Examples 3-4]

[Preparation of solid titanium catalyst component (A)]

20 g of anhydrous magnesium chloride and benzoyl chloride were put into a 1 L cylindrical vessel packed with 10 mm-diameter ceramic balls in apparent volume, and then copulverized for 12 hr with a vibrating ball mill at an amplitude of 9 mm.

Separately, 120 mL of toluene, 83 g of titanium tetrachloride and 65 g of di(2-phenylphenyl) phosphorochloridate were added into a flask of 500 mL in inner volume, and then reacted by heating at 60°C to become a homogeneous solution. The above copulverized solid matter was added into this solution, and then stirred at a temperature of 60°C for 2 hr.

The solid was filtered, washed with toluene, dried at 30°C under reduced pressure to obtain a solid matter.

When the polymerization was similarly carried out under same conditions as in Actual Example 1 with 20 mg of the above solid component as component (a), 21.5 mg of 1,2,3,4-tetrachloro-5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadiene as component (C) and 91 mg of triethylaluminum as component (B), the polymerization activity was 3,800 g/g solid catalyst component·time and HR was 94.3%. The polymerization was carried out by merely changing component (C) since (Actual Example 11). Results are shown in Table 3.

## [Actual Example 17]

To a 5 L of stainless steel autoclave, 9 mg of the solid component (component A) obtained in Actual Example 1, 150 mL of triisobutylaluminum (component B) and 15 mg of 1,2,3,4-tetrachloro-5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadiene (component C) were added, subsequently 400 g of isobutane was added and stirred at 70°C. Hydrogen was added so that its partial pressure became 2 kg/cm<sup>2</sup>. Ethylene was added so that its partial pressure became 5 kg/cm<sup>2</sup> and then continued to feed so as to keep this partial pressure.

After 1 hr, the polymerization was finished by purging the content gases. 176 g of a white odorless polyethylene was obtained. The polymerization activity was 3,900 g/g solid catalyst component·time.

## [Actual Examples 18-20]

The polymerization were similarly carried out as in Actual Example 17 except that the kind and amount of employed catalyst component (C) were changed as shown in Table 1. Results are shown in Table 4.

(6) Effects

As described above, olefin polymers having extremely high stereoregularity can be obtained in a significantly high yield by the invented process. It is very useful in the economical production of olefin polymers.

Table 1

Example	Catalyst Component (C)	Amount (mg)	Polymerization Activity (g/g.h)	HR (%)
Actual Example 1	1,2,3,4-tetrachloro-5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadiene	21.5	10,856	96.2
Actual Example 2	1,2,3,4-tetrabromo-5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadiene	32.0	8,813	94.8
Actual Example 3	2,3,4,5,6,7-hexachloro-1,1-dimethoxy-1H-indene	27.7	12,250	93.2
Actual Example 4	2,3,4,5,6,7-hexachloro-1,1-diethoxy-1H-indene	28.1	1,188	90.1
Actual Example 6	9,9-dimethoxy-9H-fluorene	16.4	12,960	95.5
Actual Example 7	9,9-diethoxy-9H-fluorene	18.4	10,320	93.0
Comparative Example 1	cyclopentanone-3-methylacetal	10.4	5,639	68.9
Comparative Example 2	diphenyl dimethoxy methane	18.2	7,158	59.6

Table 2

Example	Catalyst Component (C)	Amount (mg)	Polymerization Activity (g/g·h)	HR (%)
Actual Example 8	1,2,3,4-tetrachloro-5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadiene	10.7	13,260	95.1
Actual Example 1	1,2,3,4-tetrachloro-5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadiene	21.5	10,856	96.2
Actual Example 9	1,2,3,4-tetrachloro-5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadiene	64.5	6,233	98.2
Actual Example 10	1,2,3,4-tetrachloro-5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadiene	107.5	4,850	98.0

Table 3

/9

Example	Catalyst Component (C)	Amount (mg)	Polymerization Activity (g/g·h)	HR (%)
Actual Example 11	1,2,3,4-tetrachloro-5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadiene	21.5	3,805	94.3
Actual Example 12	1,2,3,4-tetrabromo-5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadiene	32.0	3,550	93.8
Actual Example 13	2,3,4,5,6,7-hexachloro-1,1-dimethoxy-1H-indene	27.7	4,013	94.0
Actual Example 14	2,3,4,5,6,7-hexachloro-1,1-diethoxy-1H-indene	28.1	4,516	92.1
Actual Example 15	9,9-dimethoxy-9H-fluorene	16.4	4,126	95.0
Actual Example 16	9,9-diethoxy-9H-fluorene	18.4	3,890	94.2
Comparative Example 3	cyclopentanone-3-methylacetal	10.4	2,276	59.6
Comparative Example 4	diphenyl dimethoxy methane	18.2	2,450	56.1



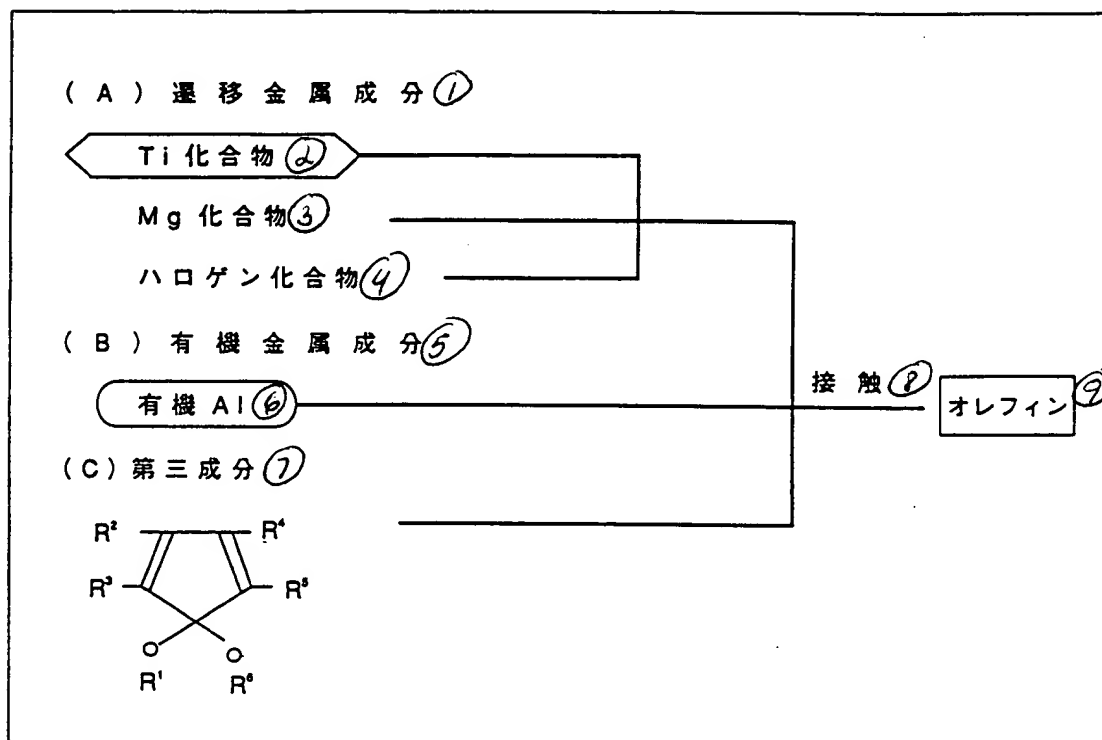
Table 4

Example	Catalyst Component (C)	Amount (mg)	Polymerization Activity (g/gh)
Actual Example18	1,2,3,4-tetrachloro-5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadiene	15.0	25,142
Actual Example19	2,3,4,5,6,7-hexachloro-1,1-dimethoxy-1H-indene	19.4	28,160
Actual Example20	9,9-dimethoxy-9H-fluorene	11.5	23,115

#### IV. Simple Illustration of the Figures

Fig. 1 is a flowchart in preparing catalysts involved in this invention. /10

Figure 1:



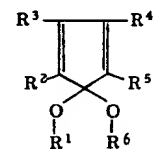
[Keys:

1. (A) Transition metal component
2. Ti compounds
3. Mg compounds
4. Halogen compounds
5. (B) Organometallic component

6.       Organo-aluminum compounds
7.   (C)   Third component
8.   Contact
9.   Olefins]

JP 402242304 A  
SEP 1990

C

<b>90-338100/45</b> A17 E15 (A13) <b>SHOW 15.03.89</b> SHOWA DENKO KK *J0 2242-804-A 15.03.89-JP-063389 (27.09.90) C08f-04/65 C08f-10 <b>Polymerisation of olefin(s) - using mixt. of solid contg. titanium, magnesium and halogen, organo:aluminium cpd., and an acetyl cpd. as catalyst</b> <b>C90-146709</b>	A(2-A, 2-A6B, 2-A10, 4-G1A) E(5-B2, 5-B3, 7-A4, 7-H, 10-A23, 34-B3, 35-K3)
Polymn. of olefins is effected using a catalyst consisting of (A) a solid component contg. Ti, Mg and halogen as essential components; (B) an organoaluminium cpd.; and (C) an acetal cpd. of formula (I).	All or some of R <sup>1</sup> -R <sup>6</sup> can be bonded to form a ring. <b>USE/ADVANTAGE</b> High stereoregular olefin polymers are produced in high yield.
 <div style="text-align: right;">(I)</div>	<b>EMBODIMENTS</b> Molar ratio of (C)/(B) is 0.01-5, pref. 0.02-1. Olefins to be polymerized are ethylene, propylene, butene-1, 4-methylpentene-1, hexene-1, octene-1 or styrene. <b>EXAMPLE</b> 1.71 g MgCl <sub>2</sub> , 9 ml decane and 8.4 ml 2-ethylhexylalcohol were reacted at 130°C for 2 hrs and to the thus-pred. soln., 0.39 g phthalic anhydride was added and the mixt. was stirred at 130°C for 1 hr. The soln. was cooled to room temp. and added to 72 ml TiCl <sub>4</sub> maintained at -20°C over 1 hr. To the mixed soln. heated to 110°C, 0.96 diisobutylphthalate was added over a period of 4 hrs and the mixt. was stirred at 110°C for 2 hrs. The solid prod. obtd. was washed with decane (110°C) and hexane (room temp.) and dried to give the solid Ti catalyst component. To an autoclave, 20 mg of the Ti catalyst component,

R<sup>1</sup> and R<sup>6</sup> = hydrocarbon residue; and  
 R<sup>2</sup>-R<sup>5</sup> = H, hydrocarbon, halogenated hydrocarbon or residue of a hetero atom-contg. cpd.

H02242804-A+

© 1990 DERWENT PUBLICATIONS LTD.  
 128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England  
 US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,  
 Suite 303, McLean, VA22101, USA  
 Unauthorised copying of this abstract not permitted.

526/124.9

526/125.6

21.5 mg 1,2,3,4-tetrachloro-5,6-dimethoxy-1,3-cyclopentadiene, 91 mg  $\text{Et}_3\text{Al}$ , 380 g propylene and 0.03 g  $\text{H}_2$  were supplied and reacted at 70°C for 1 hr to give 217.1 g polypropylene powder (yield: 10900 g/g.solid catalyst component. hr). (10ppW78WFADwgNo0/0).

J02242804-A

© 1990 DERWENT PUBLICATIONS LTD.  
128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England  
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,  
Suite 303, McLean, VA22101, USA  
Unauthorised copying of this abstract not permitted.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

平2-242804

⑫ Int. Cl.<sup>5</sup>C 08 F 10/00  
4/658

識別記号

MFG

庁内整理番号

8721-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)9月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 オレフィンの重合方法

⑮ 特 願 平1-63389

⑯ 出 願 平1(1989)3月15日

⑰ 発 明 者 伏 見 正 樹 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所  
内

⑰ 発 明 者 中 条 哲 夫 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所  
内

⑰ 発 明 者 玉 野 秀 樹 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所  
内

⑰ 発 明 者 柳 原 久 嘉 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所  
内

⑱ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

⑲ 代 理 人 弁理士 寺 田 實

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

オレフィンの重合方法

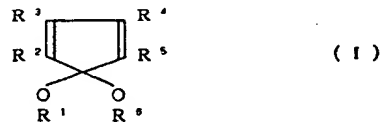
## 2. 特許請求の範囲

(1) 触媒の存在下にオレフィン類を重合させてオレフィン重合体を製造する方法において、用いる触媒が、

(A) チタン、マグネシウム、ハロゲンを必須成分として含有する固体触媒成分、

(B) 有機アルミニウム化合物、および

(C) 下記一般式(I)、



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>6</sup>は炭化水素残基、R<sup>2</sup>-R<sup>5</sup>は水素、炭化水素、ハロゲン化炭化水素またはヘテロ原子を含む化合物の残基であり、R<sup>2</sup>-R<sup>5</sup>は全てまたは部分的に同じであっても異なってもよく、またR<sup>1</sup>-R<sup>6</sup>は全てまたは部分的に環を形成

していてもよい。)で表されるアセタール化合物から形成されることを特徴とするオレフィンの重合方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (1) 産業上の利用分野

本発明は、オレフィン類の重合に供した際に高い性能を発揮する触媒を用いたオレフィンの製造方法に係わり、特に炭素数3以上のα-オレフィンの重合に際して高い立体規則性の重合体を高収率で得ることの出来るオレフィンの製造方法に関する。

## (2) 従来の技術

従来から、担持型チーグラ-触媒の助触媒成分としてエステル類(例えば特開昭48-16986号公報)、有機珪素化合物(特開昭54-94590号公報、同55-36203号公報、同57-63312号公報)またはアセタール化合物(特開昭61-145206号公報、同61-271304号公報、同62-54705号公報、同62-54706号公報)を用いることはよく

知られている。

しかしながら、我々の知見によれば、担持型チーグラ触媒の助触媒成分として上記の化合物を用いた場合、それぞれ以下に示すような重大な欠点を有する。

即ちエステル類に関しては、

- (a) 大量に添加する必要がある。
- (b) 重合活性の著しい低下をもたらす。
- (c) 立体規則性が不十分である。
- (d) 生成ポリマー中に残留するエステルによる悪臭。

また有機珪素化合物については、

- (a) 重合活性が実用上不十分である。
- (b) 価格が高価である。

従来のアセタール系に関しては、

- (a) 大量に添加する必要がある。
- (b) 重合活性の著しい低下をもたらす。
- (c) 立体規則性が不十分である。

そこで、上記の問題点をことごとく解決した触媒を開発することが強く要求されている。

原子を含む化合物の残基であり、 $R^2-R^5$ は全てまたは部分的に同じであっても異なってもよく、また $R^1-R^6$ は全てまたは部分的に環を形成していてもよい。)で表されるアセタール化合物から形成されることを特徴とするオレフィンの重合方法を見だし本発明に到達した。

本発明の骨子は、助触媒成分、特に外部ドナーと称される成分として特定の構造を有するアセタール化合物を使用することにより、この特定の構造を有するアセタール化合物がこのような効果を持つことは思いがけなかった事である。

以下本発明を具体的に説明する。

本発明に於て使用されるマグネシウム化合物としては塩化マグネシウム、臭化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム、エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウムのようなアルコキシマグネシウム、ラウリル酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムのようなマグネシウムのカルボン酸塩、ブチルエチルマグネシウムのようなアルキルマグネシウム等を例示することが出

### (3) 発明が解決しようとする課題

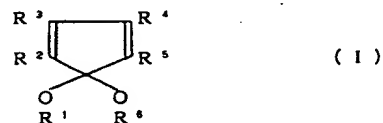
上記の欠点を解決し重合活性、立体規則性が高く、悪臭がなくかつ比較的安価な助触媒を提供することが本発明の目的である。

### (4) 課題を解決するための手段

本発明者らはこれらの課題を解決した助触媒系を得るべく鋭意検討した結果、

触媒の存在下にオレフィン類を重合させてオレフィン重合体を製造する方法において、用いる触媒が、

- (A) チタン、マグネシウム、ハロゲンを必須成分として含有する固体触媒成分、
- (B) 有機アルミニウム化合物、および
- (C) 下記一般式(1)、



(式中、 $R^1$ 、 $R^6$ は炭化水素残基、 $R^2-R^5$ は水素、炭化水素、ハロゲン化炭化水素またはヘテロ

来る。また、これらの化合物の2種以上の混合物であってもよい。好ましくはハロゲン化マグネシウムを使用するもの、もしくは触媒形成時にハロゲン化マグネシウムを形成するものである。更に好ましくは上記のハロゲンが塩素であるものである。

本発明において使用されるチタン化合物としては、下記一般式で表される化合物を挙げることが出来る。



ここにおいてXはハロゲンであり、 $R^7$ は炭素数36以下の炭化水素基を示し、m、lは0ないし4であり、 $m+l$ は3または4である。

具体的には四塩化チタン、三塩化チタン、四臭化チタン等のハロゲン化チタン、チタンブトキシド、チタンエトキシド等のチタンアルコキシド、フェノキシチタンクロライドなどのアルコキシチタンハライド等を例示することが出来る。またこれらの化合物の2種以上の混合物であってもよい。好ましいものは、4種のチタン化合物であって、

Xが塩素であるものである。具体的には四塩化チタン、ブトキシトリクロロチタン、テトラブトキシチタン等を挙げうる。

本発明に於て使用されるハロゲンは、弗素、塩素、臭素、ヨウ素であり、好ましくは塩素である。実際に例示されるハロゲン源の具体的化合物は、触媒調製法に依存するが、四塩化チタン、四臭化チタンなどのハロゲン化チタン、四塩化珪素、四臭化珪素などのハロゲン化珪素、三塩化燐、五塩化燐などのハロゲン化燐などが代表的な例であり、調製法によつてはハロゲン化炭化水素、ハロゲン単体、ハロゲン化水素酸(HCl、HBr、HI等)を用いてもよい。これらはチタン化合物やマグネシウム化合物と共通であってもよい。

本発明に用いる固体触媒成分(A)を調製するに当たり、各種電子供与体(内部ドナー)を添加してもよく、また好ましくもある。電子供与体としては、含酸素化合物および含窒素化合物等が挙げられる。より具体的には(イ)メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノ

ロビル、吉草酸エチル、吉草酸ブチル、ステアリン酸エチル、クロロ酢酸メチル、ジクロロ酢酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、シクロヘキサノカルボン酸エチル、フェニル酢酸プロピル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、安息香酸セロソルブ、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジネオペンチル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸ジエチル、オルト塩酸トリメチル、オルト塩酸エチルなどの炭素数2ないし20の有機酸エステル類、(ヘ)ホウ酸メチル、ホウ酸エチル、珪酸メチル、珪酸エチル、珪酸ブチル、チタン酸ブチル、燐酸ブチル、亜燐酸トリメチル、亜燐酸ジエチル、ジ(2フェニル)ホスホクロ

ール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、クミルアルコール、ジフェニルメタノール、トリフェニルメタノールなどの炭素数1ないし20のアルコール類、(ロ)フェノール、クレゾール、クミルフェノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、ナフトールなどのアルキル基を有してよい炭素数6ないし25のフェノール類、(ハ)アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、シクロヘキサノンなどの炭素数3ないし15のケトン類、(ニ)アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2ないし15のアルデヒド類、(ホ)酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルセロソルブ、酢酸セロソルブ、酢酸ブチルセロソルブ、プロピオン酸エチル、n-酪酸メチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸イソ

リデイト、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル等の炭素数30以下の無機酸エステル類、(ト)メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジフェニルエーテル、2,2-ジメトキシプロパンなどの炭素数2ないし25のエーテル類、(チ)酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの炭素数2ないし20の酸アミド類、(リ)アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド、塩化フタロイル、イソ塩化フタロイルなどの炭素数2ないし20の酸ハライド類、(ヌ)無水酢酸、無水フタル酸、などの炭素数2ないし20の酸無水物類、(ル)モノメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどの炭素数



2ないし20のアミン類、(ヲ)アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどの炭素数2ないし20のニトリル類、(ウ)エチルメルカプタン、ブチルメルカプタン、フェニルチオールなどの炭素数2ないし20のチオール類、(カ)ジエチルチオエーテル、ジフェニルチオエーテルなどの炭素数4ないし25のチオエーテル類、(ヨ)フェニルメチルスルホン、ジフェニルスルホンなどの炭素数2ないし20のスルホン酸類、(タ)フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルジメチルモノエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、トリメチルシラノール、フェニルジメチルシラノール、トリフェニルシラノール、ジフェニルシランジオールなどの炭素数2ないし24の珪素含有化合物などを挙げることが出来る。

物の使用を含んでいること)等を挙げることが出来る。

上記の触媒成分の製造は、一般に触媒担体として用いられる物質、例えばシリカやアルミナ上に担持または含浸させる方法で作られても良い。

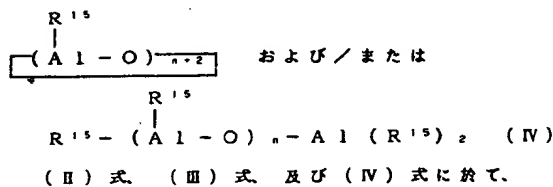
成分(A)に於ける各成分の量的関係は、本発明の効果が認められる限り任意の物であるが、一般的には次の範囲が好ましい。成分(A)におけるマグネシウムの含有量はチタンに対するモル比で0.1ないし1000の範囲内、好ましくは2ないし200の範囲内でよく、ハロゲンの含有量はチタンに対するモル比で1ないし100の範囲でよく、電子供与性化合物を使用する場合の含有量はチタンに対するモル比で10以下の範囲内、好ましくは0.1ないし5の範囲内でよい。本発明における有機アルミニウム化合物は、代表的なものの一般式として下式(II)ないし(IV)で表される。



これらの電子供与性化合物は2種以上用いることが出来る。これらのうちで好ましいものは有機酸エステル類、無機酸エステル類、珪素含有化合物類等である。

本発明に於て用いられる触媒調製法は特に限定される物ではないが、たとえば以下のような例を挙げることが出来る。

ハロゲン化マグネシウム、ハロゲン化チタン、上記の電子供与性化合物を共粉砕により、もしくは溶媒中での分散または溶解により接触させて触媒成分を得る方法、ハロゲン化マグネシウムと有機または無機化合物(上記電子供与性化合物を含んでもよい)との複合体をつくり、これに上記電子供与性化合物とチタン化合物を逐次的に接触(順は入れ替わってもよい)させて触媒成分を得る方法、マグネシウム化合物(またはさらにチタン化合物を含む)に上記電子供与性化合物を接触させ、同時にもしくはその後段でチタン化合物との接触および/またはハロゲン化処理を行って触媒成分を得る方法(いずれかの段階でチタン化



$R^8$ 、 $R^9$ および $R^{10}$ は同一であっても異種であっても良く、炭素数が多くとも12個の炭化水素基、水素原子、もしくはハロゲンであるが、それらの内少なくとも1個は炭化水素基であり、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ は同一でも異種でもよく、炭素数が多くとも12個の炭化水素基である。また $R^{15}$ は炭素数が多くとも12個の炭化水素基であり、 $n$ は1以上の整数である。(II)式で示される有機アルミニウム化合物の代表的なものとしては、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウムおよびトリオクチルアルミニウムのごときトリアルキルアルミニウム、さらにジエチルアルミニウムハイドライドおよびジイソブチルアルミニウムハイドライドのごときアルキルアルミニウムハイドライ

ドならびにジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムブロマイドおよびエチルアルミニウムセスキクロライドなどのアルキルアルミニウムハライドが挙げられる。また(Ⅲ)式で表される有機アルミニウム化合物の内、代表的なものとしては、テトラエチルジアルモキサンおよびテトラブチルジアルモキサンのごときアルキルジアルモキサン類が挙げられる。また(Ⅳ)式は、アルミノオキサンを表し、アルミニウム化合物の重合体である。R<sup>15</sup>はメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルなどを含むが、好ましくはメチル、エチル基である。nは1ないし10が好ましい。

これらの有機アルミニウム化合物の内、トリアルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムハイドライドおよびアルキルアルモキサン類が好ましい結果を与えるので好適である。

オレフィンの重合に於て、重合系内における有機アルミニウムの使用量は、一般に10<sup>-4</sup>ミリモル/1以上であり、10<sup>-2</sup>ミリモル/1以上が好

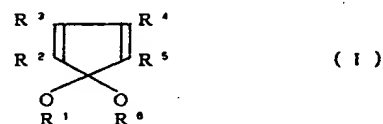
基により結合していてもよい。具体的にはメチル、エチル、プロピル基またはエチレン基等を挙げることが出来る。R<sup>2</sup>-R<sup>5</sup>は水素、炭化水素、ハロゲン化炭化水素またはヘテロ原子を含む化合物の残基であり、R<sup>2</sup>-R<sup>5</sup>は全てまたは部分的に同じであっても異なってもよく、またR<sup>1</sup>-R<sup>5</sup>は全てまたは部分的に環を形成していてもよい。好ましくは、水素原子、炭素数1ないし20の炭化水素残基、炭素数1ないし20のハロゲン化炭化水素残基、または長周期型周期律表上の3Bないし7B族のヘテロ原子を含む化合物の残基、更に好ましくは炭素数1ないし15の炭化水素残基、炭素数1ないし10のハロゲン化炭化水素残基、水素原子または長周期型周期律表上の第2ないし第4周期で3Bないし7B族のヘテロ原子を含む化合物の残基である。

R<sup>2</sup>-R<sup>5</sup>の具体例としては(イ)水素原子、

(ロ)メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ネオペンチル、フェニル、4-メチルフェニル、

通である。また、固体触媒成分中のチタン原子に対する使用割合は、モル比で一般には0.5以上であり、好ましくは2以上、とりわけ10以上が好適である。なお、有機アルミニウムの使用量が少なすぎると重合活性の大幅な低下を招く。重合系内における有機アルミニウムの使用量が20ミリモル/1以上で且チタン原子に対する割合が、モル比で1000以上の場合、更にこれらの値を高くしても触媒性能が更に向上することはない。

本発明に用いられる触媒の成分(C)は下記一般式(Ⅰ)で表される構造を持つアセタール化合物である。



式中、R<sup>1</sup>、R<sup>6</sup>は炭化水素残基、好ましくは炭素数1ないし6の脂肪族炭化水素残基、更に好ましくは炭素数1ないし3の直鎖脂肪族炭化水素残基であり、R<sup>1</sup>とR<sup>6</sup>は互いに鎖状脂肪族炭化水素残

4-フルオロフェニル、シクロヘキシル、ノルボルニル、ノルボルネニル、アダマンチル等の炭化水素残基。(ハ)モノフルオルメチル、ジフルオルメチル、トリフルオルメチル、モノクロロメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、モノブromoメチル、ジブromoメチル、ヨードメチル、2-フルオロエチル、2, 2-ジフルオロエチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、1, 2, 2, 2-テトラフルオロエチル、1, 1, 2, 2, 2-パーフルオロエチル、2-クロロエチル、2, 2-ジクロロエチル、2, 2, 2-トリクロロエチル、1, 2, 2, 2-テトラクロロエチル、1, 1, 2, 2, 2-パークロロエチル、2-ブromoエチル、1, 2-ジブromoエチル、2-ヨードエチル等のハロゲン化炭化水素残基。(ニ)フルオロ、クロロ、ブromoおよびヨード。(ホ)メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ヒープトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基。(ヘ)トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリクロロシリル、トリメチルゲルミル、トリエチルゲルミル、

トリクロロゲルミル等の4B族元素を含む化合物の残基、(ト)シアノ、イソシアノ、カルボキシ、アミノ、チオール基等である。

アセタール化合物のOR<sup>1</sup>、OR<sup>2</sup>をの除く部分の具体例としては、以上に挙げた他に1H-インデン、9H-フルオレン、1H-シクロペンタ[a]ペンタレン、1H-ベンズ[f]インデン、1,4-メタノビフェニレン等分子内に於て不飽和5員環骨格を有する化合物及びそれらから誘導される化合物をも挙げうる。

このような化合物の具体例は下記に示される物であるが、各々が2分子以上融合した(例えば、ディールスアルダー生成物)化合物であっても良い。具体的には、5,5-ジメトキシ-1,3-シクロペンタジエン、5,5-ジエトキシ-1,3-シクロペンタジエン、1,4-ジエチル-2,3-ジメチル-5,5-ジエトキシ-1,3-シクロペンタジエン、2-ヒブチル-5,5-ジメトキシ-1,3-シクロペンタジエン、2-ヒブチル-5,5-ジエトキシ-1,3-シクロ

ペンタジエン、1,2,3,4-テトラフェニル-5,5-ジメトキシ-1,3-シクロペンタジエン、1,2,3,4-テトラフェニル-5,5-ジエトキシ-1,3-シクロペンタジエン、1,4-トリメチルシリル-2,3-ジフェニル-5,5-ジメトキシ-1,3-シクロペンタジエン、2,3-トリメチルシリル-1,4-ジフェニル-5,5-ジメトキシ-1,3-シクロペンタジエン、1,2,3,4-テトラフルオロ-5,5-ジメトキシ-1,3-シクロペンタジエン、1,2,3,4-テトラフルオロ-5,5-ジエトキシ-1,3-シクロペンタジエン、1,2,3,4-テトラクロロ-5,5-ジメトキシ-1,3-シクロペンタジエン、1,2,3,4-テトラクロロ-5,5-ジエトキシ-1,3-シクロペンタジエン、1,2,3,4-テトラブromo-5,5-ジメトキシ-1,3-シクロペンタジエン、1,2,3,4-テトラブromo-5,5-ジエトキシ-1,3-シクロペンタジエン、1,2,3,4-テトラキス(トリフルオロメチル)-5,5

-ジメトキシ-1,3-シクロペンタジエン、1,2,3,4-テトラキス(トリフルオロメチル)-5,5-ジエトキシ-1,3-シクロペンタジエン、1,1-ジメトキシ-1H-インデン、1,1-ジエトキシ-1H-インデン、2,3-ジフェニル-1,1-ジメトキシ-1H-インデン、2,3-ジフェニル-1,1-ジエトキシ-1H-インデン、2,3,4,5,6,7-ヘキサクロロ-1,1-ジメトキシ-1H-インデン、2,3,4,5,6,7-ヘキサクロロ-1,1-ジエトキシ-1H-インデン、9,9-ジメトキシ-9H-フルオレン、9,9-ジエトキシ-9H-フルオレン、3-ブromo-9,9-ジメトキシ-9H-フルオレン、3-ブromo-9,9-ジメトキシ-9H-フルオレン、2,3,4,5,6,7-ヘキサヒドロ-7,7-ジメトキシ-1H-シクロペンタ[a]ペンタレン、9,9-ジメトキシ-1,4-メタノビフェニレン等が挙げられる。

成分(C)の使用量は、モル比で成分(C)/

成分(B)=0.01-5、好ましくは0.02-1である。

重合に使用されるオレフィンとしては、一般には炭素数が多くとも20個のオレフィンであり、その代表例としてはエチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、スチレンなどが挙げられる。重合を実施するに当たり、これらのオレフィンを単独重合しても良いが、2種以上のオレフィンを共重合しても良い。(例えば、エチレンとプロピレンとの共重合)

重合を実施するに当たり、本発明の固体触媒成分、有機アルミニウム化合物およびアセタール化合物は重合容器に個別に導入しても良いが、それらの内の2種類または全部を事前に混合しても良い。

重合は、不活性溶媒中、液体モノマー中あるいは気相のいずれでも行うことが出来る。また、バッチ式、半連続式、連続式のいずれでも行う事が出来る。また、実用可能な溶媒流れを有する重合

体を得るために、分子量調節剤（一般には水素）を共存させても良い。重合温度は、一般には $-10^{\circ}\text{C}$ でないし $180^{\circ}\text{C}$ であり、実用的には $20^{\circ}\text{C}$ 以上 $130^{\circ}\text{C}$ 以下である。

その他、予備重合の有無、重合反応器の形態、重合の制御法、後処理方法などについては、本触媒系固有の制限はなく、公知の全ての方法を適用する事が出来る。

#### (5) 実施例

以下実施例によって本発明を更に詳しく説明する。なお、実施例および比較例に於て、ヘプタンインデックス（以下HRと略す）は沸騰n-ヘプタンで、得られた重合体を6時間抽出した後の残量を%で表した物である。

各実施例に於て、固体触媒成分の製造及び重合に使用した各化合物（有機溶媒、オレフィン、水素、チタン化合物、マグネシウム化合物、アセタール化合物など）は全て実質的に水分を除去した物である。

また、固体触媒成分の製法及び重合については、

で乾燥した。

#### [重合]

1. 51のステンレス製オートクレーブに上記の方法で製造された固体成分(A) 20mg、

(C)成分として1, 2, 3, 4-テトラクロロ-5, 5-ジメトキシ-1, 3-シクロペンタジエン21, 5mgおよび(B)成分のトリエチルアルミニウム91mgを入れて、次いで380gのプロピレンおよび0, 03gの水素を導入した。

オートクレーブを昇温し内温を $70^{\circ}\text{C}$ に保った。1時間後、内容ガスを放出して重合を終結した。その結果217, 1gのポリプロピレン粉末が得られた。重合活性は $10900\text{g/g}$ 固体触媒成分・時間であった。このポリプロピレン粉末のヘプタン抽出残は(HR)96, 2%であった。

#### 比較例1-2, 実施例2-7

用いた触媒成分(C)の種類を表-1に示すように変えた以外は実施例1と同様に触媒の調製および重合を行った。結果を表-1に示す。

#### 実施例8-10

実質的に水分が存在せず、かつ窒素の雰囲気下で行った。

#### 実施例1

##### [固体チタン触媒成分(A)の調製]

無水塩化マグネシウム1, 71g, デカン9mlおよび2-エチルヘキシルアルコール8, 4mlを $130^{\circ}\text{C}$ で2時間加熱反応を行い均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸0, 39gを添加し、 $130^{\circ}\text{C}$ にて更に1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を該均一溶液に溶解させる。その様にして得られた均一溶液を室温に冷却した後、 $-20^{\circ}\text{C}$ に保持された四塩化チタン72ml中に1時間にわたって全量滴下する。滴下終了後、この混合液の温度を4時間かけて $110^{\circ}\text{C}$ に昇温し、 $110^{\circ}\text{C}$ に達したところでジイソブチルフラト0, 96mlを添加し、これより2時間同温度にて攪拌下保持する。2時間の反応終了後逡巡にて固体部分を採取し、 $110^{\circ}\text{C}$ のデカンおよび室温のヘキサンにて、洗浄中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した後、減圧下

用いた触媒成分(C)の種類および使用量を表-2に示すように変えた以外は、実施例1と同様に触媒の調製および重合を行った。結果も同じく表-2に示す。

#### 実施例11-16, 比較例3-4

##### [固体チタン触媒成分(A)の調製]

無水塩化マグネシウム20gと7gの塩化ベンゾイルとを直径10mmの磁製ボールを見かけ容積で50%充填した1lの円筒容器にいれ、振動ボールミルを用い9mmの振幅で12時間共粉砕を行った。

別途、内容積が500mlのフラスコに120mlのトルエン、83gの四塩化チタン、および65gのジ(2-フェニルフェニル)ホスホロリデイトを加え反応させ、 $60^{\circ}\text{C}$ に加熱し均一な溶液とした。この溶液に上記共粉砕固形物を入れ、 $60^{\circ}\text{C}$ の温度で2時間攪拌を行った。

固形分を濾別後、トルエンで洗浄を行い、 $30^{\circ}\text{C}$ で減圧下に乾燥し、固形物を得た。

#### [重合]

(a) 成分として上記固体成分を20mg用い、  
(C) 成分として1, 2, 3, 4-テトラクロロ-5, 5-ジメトキシ-1, 3-シクロペンタジエン21.5mg、(B) としてトリエチルアルミニウムを91mgを用い、実施例1と同じ条件下でプロピレンの重合を行ったところ、重合活性は3800g/g・固体触媒成分・時間、HRは94.3%であった。(実施例11) 以下(C) 成分のみを変えて重合を行った。結果を表-3に示す。

## 実施例17

1. 51のステンレス製オートクレーブに実施例1で得られた固体成分(A成分)9mg、トリイソブチルアルミニウム150ml(B成分)、1, 2, 3, 4-テトラクロロ-5, 5-ジメトキシ-1, 3-シクロペンタジエン(C成分)15mgを入れ、次いで400gのイソブタンを入れ70℃で攪拌した。この中に水を分圧が2kg/cm<sup>2</sup>と成るように添加した。さらにエチレンを分圧が5kg/cm<sup>2</sup>と成るように入れ、

この圧を保つようにエチレンを供給し続けた。

1時間後内容ガスをバージして重合を終了した。白色無臭のポリエチレン176gを得た。重合活性は3900g/g 固体触媒成分・時間・atmであった。

## 実施例18-20

用いた触媒成分(C)の種類及びその使用量を表-4に示すように変えた以外は実施例17と同様に重合を行った。結果を表-4に示す。

(以下余白)

表-1

例	触媒成分(C)	使用量 (mg)	重合活性 (g/g・h)	HR (%)
実施例-1	1,2,3,4-テトラクロロ-5,5-ジメトキシ-1,3-シクロペンタジエン	21.5	10,858	98.2
" -2	1,2,3,4-テトラプロモ-5,5-ジメトキシ-1,3-シクロペンタジエン	32.0	8,813	94.8
" -3	2,3,4,5,6,7-ヘキサクロロ-1,1-ジメトキシ-1H-インデン	27.7	12,250	93.2
" -4	2,3,4,5,6,7-ヘキサクロロ-1,1-ジエトキシ-1H-インデン	28.1	1,188	90.1
" -6	9,9-ジメトキシ-9H-フルオレン	16.4	12,960	95.5
" -7	9,9-ジエトキシ-9H-フルオレン	18.4	10,320	93.0
比較例-1	シクロペンタノン-3メチルアセタール	10.4	5,639	68.9
" -2	ジフェニルジメトキシメタン	18.2	7,158	59.6

表-2

実施例	触媒成分(C)	使用量 (mg)	重合活性 (g/g・h)	HR (%)
実施例-8	1,2,3,4-テトラクロロ-5,5-ジメトキシ-1,3-シクロペンタジエン	10.7	13,260	95.1
" -1	"	21.5	10,858	98.2
" -9	"	64.5	6,233	98.2
" -10	"	107.5	4,850	98.0

表-3

例	触媒成分 (C)	使用量 (mg)	重合活性 (g/g・h)	HR (%)
実施例-11	1,2,3,4-テトラクロロ- 5,5-ジメトキシ-1,3- シクロペンタジエン	21.5	3,805	94.3
" -12	1,2,3,4-テトラプロモ- 5,5-ジメトキシ-1,3- シクロペンタジエン	32.0	3,550	93.8
" -13	2,3,4,5,6,7-ヘキサクロ ロ-1,1-ジメトキシ- 1H-インデン	27.7	4,013	94.0
" -14	2,3,4,5,6,7-ヘキサクロ ロ-1,1-ジエトキシ- 1H-インデン	28.1	4,518	92.1
" -15	9,9-ジメトキシ-9H- フルオレン	18.4	4,128	95.0
" -16	9,9-ジエトキシ-9H- フルオレン	18.4	3,890	94.2
比較例-3	シクロペンタノン-ジメチ ルアセタール	10.4	2,278	59.8
" -4	ジフェニルジメトキシメタ ン	18.2	2,450	58.1

表-4

実施例	触媒成分 (C)	使用量 (mg)	重合活性 (g/g・h)
実施例-18	1,2,3,4-テトラクロロ- 5,5-ジメトキシ-1,3- シクロペンタジエン	15.0	25,142
" -19	2,3,4,5,6,7-ヘキサクロ ロ-1,1-ジメトキシ- 1H-インデン	19.4	28,160
" -20	9,9-ジメトキシ-9H- フルオレン	11.5	23,115

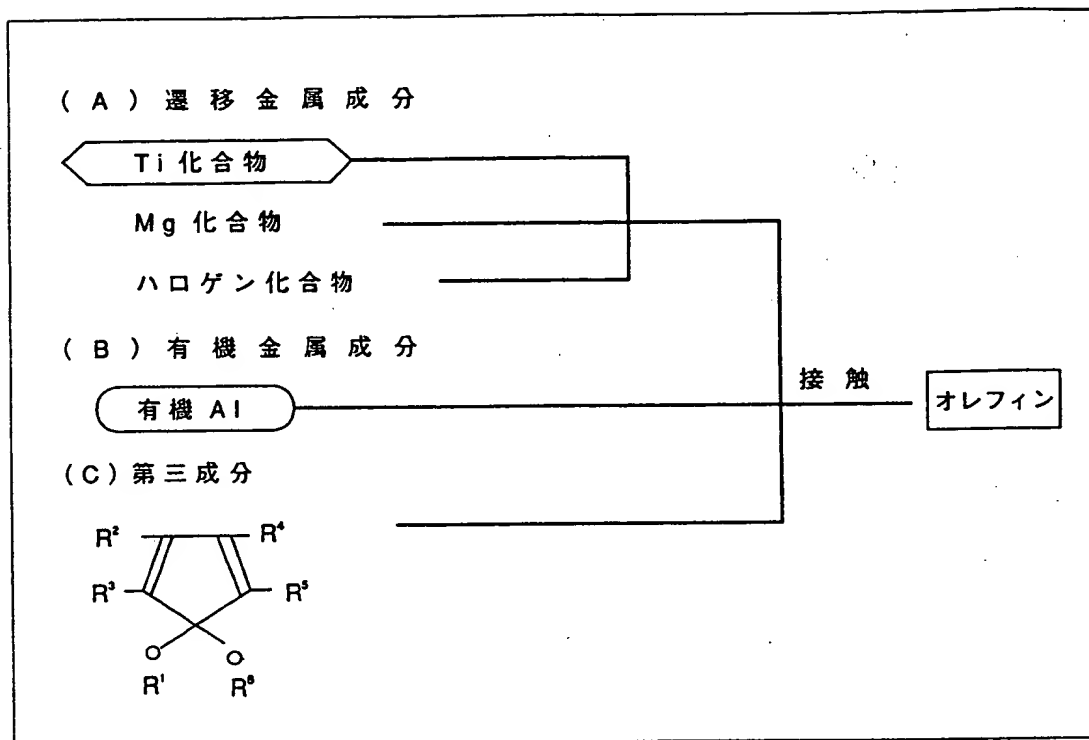
## (6) 効果

以上に記したごとく、本発明の方法により、きわめて高い立体規則性を有するオレフィン重合体を、著しく高い収率で得ることが出来る。これはオレフィン重合体の経済的製造に非常に有用である。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係わる触媒を調製するに当たってのフローチャート図である。

特許出願人 昭和電工株式会社  
代理人 弁理士 寺田 寛



第 1 図

第1頁の続き

⑦発 明 者    三 宅    重 信    大分県大分市大字中の洲2    昭和電工株式会社大分研究所  
内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**